

*На правах рукописи*



**ЧЕРКАШИНА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА**

**ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В СОЧЕТАНИИ С  
ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ  
КАЧЕСТВА КОНЬЯКОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
**Диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Казань - 2012

Работа выполнена на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Казанский национальный исследовательский технологический университет Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Будников Герман Константинович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Новиков Вячеслав Федорович**  
кандидат химических наук  
**Фицев Игорь Михайлович**

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО Кубанский государственный университет

Защита диссертации состоится 26.01.2012г. в 14ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: г.Казань, ул.Кремлевская, 18, Химический институт им.А.М.Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

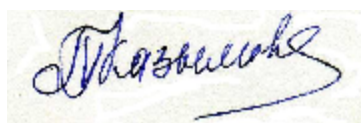
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского (Приволжского) федерального университета

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18, КФУ, Научная часть

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент



Казымова М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Известно, что контроль качества пищевых продуктов рассматривают как важную социальную задачу. В центре внимания науки о питании в настоящее время стоит оценка обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов на всех этапах его производства.

В пищевой рацион взрослого человека в некоторой мере включена алкогольная продукция. Случаи достаточно частого отравления населения суррогатным алкоголем создают картину серьезного беспокойства о его здоровье и здоровье будущих поколений. Такая ситуация связана с существующей устарелой системой государственной защиты качества продукции, несовершенством нормативных документов, а также с проблемами оценки ее безопасности.

Так, к причинам масштабной фальсификации коньячной продукции относят отсутствие аттестованных процедур идентификации алкогольных напитков и слабое использование возможностей современных аналитических методов для контроля ее качества. Почти все существующие нормативные способы, используемые в практике контроля безопасности и подлинности напитков, не всегда позволяют выявить в них присутствие ненормированных токсичных и опасных компонентов, обусловленное как использованием несовершенных или порой сомнительных, т.е. не сертифицированных технологий их производства, так и явной фальсификацией.

Поэтому возникает необходимость разработки и внедрения долгосрочной стратегии по борьбе с подделками, которая бы предусматривала защиту оригинальной продукции и повышение ее качества при одновременном просвещении потребителей и объединении интересов и производителей и потребителей при поддержке государства.

Согласно обзорам алкогольной статистики РФ потребитель все больше отдает предпочтение вкусовым, а значит более дорогим напиткам, к которым относятся и коньяки. Увеличение объемов продажи коньяков в России наблюдается ежегодно, и это связано с повышением мирового уровня потребления коньяка и развитием маркетинговой политики.

Поскольку объемы потребления и стоимость коньячной продукции растут, коньяки стали объектами их масштабной фальсификации.

Вышесказанное указывает на актуальность проблемы, связанной с необходимостью более детального изучения коньяков и алкогольной продукции как объектов анализа с позиций требований к их качеству.

**Целью данной работы** явилось создание и развитие комплекса методов на основе хроматографии и его применение в сочетании с органолептическим анализом в оценке качества коньяков.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить **следующие задачи:**

- установить по литературным данным присутствие соединений, указывающих на натуральное происхождение коньяка, то есть образующихся в процессе технологической цепочки приготовления коньяка;
- получить и сопоставить органолептические и физико-химические характеристики исследуемых образцов коньяков;
- обосновать выбор методов и условий комплексного подхода к оценке качества исследуемых образцов коньяков, а также подходящих аналитических приборов;
- выявить критерии оценки качества и подлинности для надежного установления соответствия исследуемых образцов заявленным типовым характеристикам;
- разработать обобщенную схему установления заявленного качества коньяков.

**Научная новизна** работы заключается в том, что:

- предложен комплексный подход в оценке качества коньяков, основанный на выявлении соединений-маркеров, с применением методов хроматографии в сочетании с органолептическим методом;
- обозначены основные критерии несоответствия коньяков по органолептическим характеристикам и выявлены причины их несоответствия;
- предложены основные критерии качества коньяков заявленному типу и категории по выбранным маркерным соединениям, найденным с помощью ГХ-МС и ВЭЖХ, указывающим на подлинность исследуемых образцов;
- показана эффективность использования критериев оценки качества коньяков при выявлении различия в технологии их получения с допущенным ее нарушением или заведомой фальсификацией.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что:

- предложен и разработан комплекс методов, основанный на сочетательном применении хроматографического и органолептического анализа;
- предложен надежный способ оценки качества объектов сложного состава, основанный на применении маркерных соединений и их концентрационных соотношений.

**На защиту выносятся:**

- результаты комплексного подхода в исследовании коньяков методом ГХ-МС, позволяющего выявить присутствие некоторых маркерных соединений, их соотношения,

соединений-спутников и сопоставление и оценки их влияния, на основе полученных данных, на вкусоароматические свойства коньяка;

- условия проведения исследований коньяков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и оценка роли углеводов в фальсификации этого вида напитков;
- условия проведения исследований методами pH-метрии и спектрофотометрии в качестве дополнительных аналитических методов и оценка роли водородного показателя и показателя оптической плотности в выявлении фальсификации.

**Апробация работы.** Материалы диссертации обсуждались на Международной конференции молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» (Казань, 2008); IV съезде Всероссийского масс-спектрометрического общества» (III Всероссийская конференция с международным участием) (Москва, 2009), I международной конференции по гигиеническому инжинирингу пищевых производств (С-Петербург, 2010).

**Основные результаты** изложены в 4 статьях и 6 тезисах докладов.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в постановке и решении основных задач, проведении основных экспериментальных исследований для оценки качества коньяков и систематизации полученных результатов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 129 страницах в компьютерной верстке, включает 26 рисунков, 9 таблиц и приложение. Состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографии, включающей 183 ссылки на отечественные и зарубежные работы.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВПО Казанский национальный исследовательский технологический университет. В работе использовали оборудование Госалкогольинспекции Республики Татарстан.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Литературный обзор**

В обзоре литературы обсуждаются вопросы оценки качества алкогольной продукции, поступающей на рынок, в том числе Республики Татарстан, и способы выявления подделок, фальсификатов и суррогатов, в частности, коньяков, с использованием современных методов аналитического контроля и метода органолептического анализа.

Приведены данные о химическом составе коньяка и соединениях, образующихся в процессе технологической цепочки. Рассмотрены известные способы оценки безопасности и качества коньяков, в том числе органолептические. Показано, что исследования в области использования современных достижений аналитической химии, испытательного

оборудования, обладающего высокой чувствительностью, разрешающей способностью и возможностью быстрого качественного и количественного установления широкого спектра химических соединений, включая весь набор следовых примесей, для выявления пищевых суррогатов в достаточной мере редки. Не проводились также работы по систематизации и сопоставлению результатов физико-химического анализа с органолептической оценкой пищевой продукции.

Особо обращено внимание на вопросы взаимосвязи между вкусоароматическими свойствами коньяка и его химическим составом, на выявление присутствия нехарактерных для коньяка химических соединений, содержание которых не может быть обусловлено ни процессом его производства, ни результатом его технологической обработки.

Для того, чтобы выявить критерии оценки качества коньяков с применением инструментальных методов для надежного установления соответствия исследуемых образцов заявленным типовым характеристикам необходим комплексный подход по нескольким иерархическим уровням оценки качества.

Показано, что статистика использования химической фальсификации с каждым годом заметно и нелинейно прогрессирует и ее способы адаптируются к уже действующим нормативным документам и применяемым методикам. Именно этот способ фальсификации как алкогольной, так и иной пищевой продукции, сейчас находит все более широкое распространение.

Можно полагать, что стремительный рост и высокая адаптация химической фальсификации стали возможны не только ввиду несовершенства нормативной базы. Основной причиной является отсутствие эффективного способа выявления некачественных продуктов.

Предлагается концепция комплексной идентификации коньяка, в основе которой заложен подход к выбору узкой группы химических соединений, наличие или отсутствие которых необходимо определить инструментальными методами, и в сочетании с органолептическим анализом одновременно получать подтверждение дегустационной оценки в рамках органического анализа, в том числе через обнаружение маркеров, учитывая количественное содержание соединений, их соотношения, взаимосвязь и взаимовлияние.

### **Экспериментальная часть**

Исследованы 54 образца коньяков отечественного и зарубежного производства.

Определение летучих компонентов проводили на газовом хроматографе «Clarus 500» («Perkin Elmer») с пламенно-ионизационным детектором с использованием кварцевой капиллярной колонки с неподвижной фазой HP-FFAP длиной 50 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки фаз 0.52 мкм<sup>2</sup>.

Условия хроматографирования: газ-носитель – азот, коэффициент деления потока 1:50, объем вводимой пробы – 1 мм<sup>3</sup> без подготовки пробы. Температурная программа термостата колонки: начальная температура 70°C (10 мин), подъем со скоростью 10°C/мин до 110°C и выдерживанием в течение 10 мин, подъем со скоростью 30°C/мин до 200°C и выдерживанием в течение 10 мин.

Определение компонентов древесины дуба проводили на хромато-масс-спектрометре HP 6890 («Hewlett Packard») с масс-селективным детектором и системой электронного регулирования потока газа-носителя, капиллярной колонкой с неполярной фазой HP-5MS («Phenyl Methyl Siloxane») длиной 50 м, внутренним диаметром 0,20 мм и толщиной пленки фазы 0,30 мкм<sup>2</sup>.

Условия хроматографирования: газ-носитель гелий, коэффициент деления потока 10:1, начальная температура 70°C, температура дозатора 250° С. Температурная программа термостата колонки: начальная температура 70°C (2 мин), подъем со скоростью 10°C/мин до 280°C и выдерживание в течение 10 мин.

Подготовку проб проводили следующим образом: к 3 см<sup>3</sup> коньяка добавляли 2 см<sup>3</sup> диэтилового эфира, 2 см<sup>3</sup> гексана, 20 мм<sup>3</sup> о-ванилина (в качестве внутреннего стандарта). Полученную смесь встряхивали и переносили в делительную воронку. Нижний коньячный слой сливали для отделения растворителя. Растворитель продували (упаривали) под током азота до 2 см<sup>3</sup>, помещали в стандартную виалу объемом 2 см<sup>3</sup>.

Полученные хроматографические профили сравнивали по характерным органическим соединениям, идентифицированным при помощи библиотеки масс-спектров NIST. Условия получения масс-спектров: настройку прибора осуществляли в автоматическом режиме. Регистрируемый диапазон масс от 50 до 500 а.е.м. Идентификацию компонентов проводили путем сравнения относительных времен удерживания чистых и неизвестных веществ, а также методом добавок.

Для исследования углеводного состава образцов коньяков (сахароза, глюкоза, фруктоза) использовали высокоэффективный жидкостный хроматограф Series 200 (Perkin Elmer) с рефрактометрическим детектором и колонкой Supelcosil<sup>tm</sup>LC-NH2 (5μm). Элюент ацетонитрил - вода (80:20), расход 1,1 мл/мин. Для построения градуировочного графика использовали стандартные образцы сахарозы, фруктозы, глюкозы особой чистоты. Образцы коньяков отфильтровывали через целлюлозные фильтры пористостью 0,45 μm. Прибор градуировали по искусственным смесям методом абсолютной градуировки. Состав градуировочных смесей был близким к анализируемым пробам. Градуировочные графики строили, используя три смеси, соответствующих началу, середине и концу диапазона измеряемых концентраций.

Подготовку пробы проводили следующим образом: образец коньяка перед непосредственной инъекцией разбавляли деионизированной водой в 2 раза и отфильтровывали через одноразовые мембранные фильтры. Статистическую обработку результатов измерений выполняли, используя программное обеспечение, входящее в комплект хроматографов.

Кроме методов хроматографии для повышения надежности результатов исследований в качестве дополнительных методов в работе использовали классические аналитические методы. pH образцов измеряли на pH-метре фирмы «Mehltler Toledo», для определения цветовых характеристик исследуемых коньяков использовали спектрофотометр фирмы «Интерлаб», определение массовой концентрации дубильных веществ проводили по методу Фолина-Чокальтеу.

В таблице представлен перечень изученных образцов коньяков, а также приведены соединения и соотношения их концентраций, которые можно оценивать как маркеры, отвечающие за качество коньяков. Результаты измерений регламентируемых показателей образцов коньяков приведены в сводной таблице маркерных соединений.

### **Применение метода органолептического анализа**

#### **для оценки качества коньяков**

Готовый коньяк как вкусовой напиток может быть по достоинству оценен лишь органолептически, то есть методом дегустации.

Диссертант имеет удостоверение от 25.04.2005г. о краткосрочном повышении квалификации по теме «Органолептические методы испытаний алкогольной продукции. Дегустационная оценка», выданное государственным научным учреждением «Северо-кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Россельхозакадемии» (г.Краснодар); удостоверение №033813 от 13.10.2006г. о краткосрочном повышении квалификации по теме «Новые методы идентификации винопродукции», выданное ГОУ ДПО «Академия стандартизации, метрологии и сертификации (учебной)» (г.Казань); сертификат участника научно-практического семинара по теме «Новые методы идентификации винопродукции» (г.Казань, 8-12 октября 2007г.); сертификат участника научно-практического семинара по теме «Органолептические методы идентификации алкогольной продукции» (г.Казань, 15-18 апреля 2008г.); сертификат участника семинара «Практические вопросы технологии винодельческой продукции. Экспертная оценка с применением международной 100-балльной системы» (г.Казань, 25-29 мая 2009г.).



Сводная таблица маркерных соединений и данные статистики их определения (n=3;  
P=0,95)

№ п/ п	Наименование образца / показатель	Органо- лептиче- ские свойства	Сирене- вый альдегид / вани- лин	Триаце- тин	Глице- рин	фруктоза, г/л	глю- коза, г/л	сахар- роза, г/л	Сумма сахар- ов, г/л	Ду- биль- ные веще- ства, г/л
1	La Fayette VS	соотв	2,13± 0,10	не обн	не обн	4,13± 0,20	4,80± 0,24	3,80± 0,19	12,70± 0,63	0,58± 0,02
2	Hennessy VS	соотв	2,50± 0,12	не обн	не обн	2,20± 0,11	2,30± 0,11	2,10± 0,10	6,60± 0,33	0,6± 0,03
3	Otard VS	соотв	2,50± 0,12	не обн	не обн	2,80± 0,14	1,70± 0,08	1,50± 0,07	6,00± 0,30	0,49± 0,02
4	Meukow VS	соотв	2,40± 0,12	не обн	не обн	5,60± 0,28	4,60± 0,23	4,70± 0,23	14,90± 0,74	0,59± 0,02
5	Otard VSOP	соотв	2,70± 0,13	не обн	не обн	3,10± 0,15	2,70± 0,13	1,10± 0,05	6,90± 0,34	0,62± 0,03
6	Курвуазье VSOP	соотв	2,50± 0,12	не обн	не обн	2,60± 0,13	2,70± 0,13	0,70± 0,03	6,00± 0,30	0,59± 0,02
7	Бисквит VSOP	соотв	2,50± 0,12	не обн	не обн	3,90± 0,19	4,30± 0,21	2,30± 0,11	10,50± 0,52	0,45± 0,02
8	Шабасс XO	соотв	3,10± 0,15	не обн	не обн	6,20± 0,31	9,50± 0,47	1,60± 0,08	17,30± 0,86	0,65± 0,03
9	Otard Extra	соотв	2,80± 0,14	не обн	не обн	1,90± 0,09	3,90± 0,19	0,20± 0,01	6,00± 0,30	0,68± 0,03
10	Ле Метр XO	соотв	2,90± 0,14	не обн	не обн	6,10± 0,30	10,00 ± 0,50	2,70± 0,13	18,80± 0,94	0,7± 0,03
11	Ахтамар КС, Ереванский коньячный завод	соотв	3,00± 0,15	не обн	не обн	4,10± 0,20	5,20± 0,26	3,10± 0,15	12,40± 0,62	0,68± 0,03
12	Отборный 7л, Ереванский коньячный завод	соотв	2,50± 0,12	не обн	не обн	3,20± 0,16	4,20± 0,21	2,40± 0,12	9,80± 0,49	0,65± 0,03
13	Наири 20л, Ереванский коньячный завод	соотв	3,30± 0,16	не обн	не обн	3,50± 0,17	6,20± 0,31	1,90± 0,09	11,60± 0,58	0,65± 0,03
14	Праздничный 15л, Ереван- ский коньяч- ный завод	соотв	3,10± 0,15	не обн	не обн	4,00± 0,20	5,90± 0,29	1,90± 0,09	11,80± 0,59	0,66± 0,03
15	Шаумян 3 звезды	соотв	2,64± 0,13	не обн	не обн	2,20± 0,11	2,80± 0,14	5,30± 0,26	10,30± 0,51	0,3± 0,01
16	Арабат 3 звезды	соотв	2,30± 0,11	не обн	не обн	4,68± 0,23	5,50± 0,27	4,17± 0,20	14,35± 0,71	0,32± 0,01
17	Арпи 3года, Арабатский коньячный завод	соотв	2,10± 0,10	не обн	не обн	5,50± 0,27	4,10± 0,20	5,20± 0,26	14,80± 0,74	0,41± 0,02
18	Усовский 3года, ОАО МВКЗ КиН	соотв	2,20± 0,11	не обн	не обн	4,40± 0,20	4,70± 0,23	5,70± 0,28	14,80± 0,74	0,43± 0,02
19	Арабат 3 звезды	соотв	2,10± 0,10	не обн	не обн	4,00± 0,20	3,90± 0,19	5,40± 0,27	13,30± 0,66	0,35± 0,01

20	Золото Дагестана, 3года, Дербентский ВКЗ	соотв	2,10± 0,10	не обн	не обн	5,20± 0,26	3,90± 0,19	5,50± 0,27	14,60± 0,73	0,51± 0,02
21	Слава 3года, Южно винно-коньячная компания	не соотв	0,70± 0,03	не обн	не обн	1,30± 0,06	2,90± 0,14	9,10± 0,45	13,30± 0,66	0,18± 0,001
22	Темрюк, 3года, Краснодарский край	не соотв	0,50± 0,02	не обн	не обн	1,20± 0,06	2,10± 0,10	9,70± 0,48	13,00± 0,65	0,14± 0,001
23	3 звезды, Мосазервин-завод	не соотв	0,60± 0,03	не обн	не обн	1,70± 0,08	3,10± 0,15	7,20± 0,36	12,00± 0,60	0,18± 0,001
24	3 звезды, ВКЗ Избербашский	не соотв	0,50± 0,02	не обн	не обн	1,40± 0,07	4,20± 0,21	7,80± 0,39	13,40± 0,67	0,12± 0,001
25	3 звезды, Московская область, Мытищи	не соотв	0,60± 0,03	не обн	не обн	2,60± 0,13	4,80± 0,24	7,40± 0,37	14,80± 0,74	0,17± 0,001
26	4 звезды, Армения	не соотв	0,80± 0,04	не обн	обн	1,60± 0,08	3,10± 0,15	12,10± 0,60	16,80± 0,84	0,24± 0,001
27	3 звезды, Дагестан	не соотв	0,60± 0,03	не обн	не обн	1,10± 0,05	1,90± 0,09	11,30± 0,56	14,30± 0,71	0,14± 0,001
28	3 звезды, Челябинск	не соотв	0,60± 0,03	не обн	не обн	1,08± 0,05	1,49± 0,07	13,29± 0,66	15,86± 0,79	0,15± 0,001
29	Коньяк Российский 3 звезды	не соотв	0,99± 0,04	не обн	не обн	1,33± 0,06	1,86± 0,09	11,85± 0,59	15,04± 0,75	0,2± 0,01
30	Арпи 4года	не соотв	0,60± 0,03	не обн	не обн	3,42± 0,17	4,60± 0,23	6,90± 0,34	14,92± 0,74	0,19± 0,001
31	Трофейный 4г, ВКЗ Альянс	не соотв	0,70± 0,03	не обн	не обн	1,34± 0,06	1,28± 0,06	4,48± 0,22	7,10± 0,35	0,2± 0,01
32	3 звезды, ВКЗ Кизлярский	не соотв	0,80± 0,04	не обн	не обн	0,60± 0,03	0,40± 0,02	12,80± 0,64	13,80± 0,69	0,19± 0,001
33	Атрибут 3 г, Орловский винодельческий завод	не соотв	0,82± 0,04	не обн	не обн	1,40± 0,07	1,10± 0,05	11,50± 0,57	14,00± 0,70	0,21± 0,001
34	5 звезд, ГУП Кизлярский коньячный завод	соотв	2,60± 0,13	не обн	не обн	4,40± 0,22	3,60± 0,18	5,40± 0,27	13,40± 0,67	0,34± 0,01
35	5 звезд, Армянские вина, Москва	соотв	2,00± 0,10	не обн	не обн	4,70± 0,23	3,40± 0,17	6,30± 0,31	14,40± 0,72	0,28± 0,01
36	Коньяк Российский, 5 лет, Винзавод Тольяттинский	соотв	1,90± 0,09	не обн	не обн	3,70± 0,18	4,90± 0,24	5,70± 0,28	14,30± 0,71	0,46± 0,02
37	Старейшина 5 лет,Ставропольский ВКЗ	соотв	2,20± 0,11	не обн	не обн	3,20± 0,16	4,70± 0,23	6,30± 0,31	14,20± 0,71	0,39± 0,01
38	Авшар Мармара 5 лет, Авшарский ВЗ	соотв	2,20± 0,11	не обн	не обн	3,80± 0,19	4,20± 0,21	6,10± 0,30	14,10± 0,70	0,52± 0,02

39	Старый город 5 лет, МВКЗ КиН	соотв	2,50± 0,12	не обн	не обн	3,30± 0,16	4,10± 0,20	6,50± 0,32	13,90± 0,69	0,32± 0,01
40	Командир- ский 5 лет, г.Ногинск	соотв	2,00± 0,10	не обн	не обн	3,70± 0,18	5,20± 0,26	4,70± 0,23	13,60± 0,68	0,23± 0,01
41	Шустов 5 лет, г.Ногинск	соотв	2,30± 0,11	не обн	не обн	3,70± 0,18	5,70± 0,28	4,30± 0,21	13,70± 0,68	0,37± 0,01
42	Белый агат, г.Кишнев	соотв	2,20± 0,11	не обн	не обн	3,60± 0,18	5,90± 0,29	4,50± 0,22	14,00± 0,70	0,49± 0,02
43	Юбилейный 5 лет, МВКЗ КиН	соотв	2,60± 0,13	не обн	не обн	4,10± 0,20	5,70± 0,28	4,50± 0,22	14,30± 0,71	0,44± 0,02
44	Армянский коньяк 5 лет, Грейт Велли	соотв	2,50± 0,12	не обн	не обн	3,70± 0,18	5,20± 0,26	4,80± 0,24	13,70± 0,68	0,52± 0,02
45	Коньяк Рос- сийский 5 звезд, ВКЗ Кизляр	не соотв	1,30± 0,06	не обн	не обн	1,40± 0,07	2,60± 0,13	8,00± 0,40	12,00± 0,60	0,20± 0,01
46	Коньяк Рос- сийский 5 звезд	не соотв	0,70± 0,03	не обн	не обн	1,90± 0,09	2,63± 0,13	11,00± 0,55	15,53± 0,77	0,10± 0,001
47	5 звезд, Армения	не соотв	0,82± 0,04	не обн	обн	1,57± 0,07	1,65± 0,08	5,06± 0,25	8,28± 0,41	0,20± 0,01
48	Парижская жизнь, 5 лет	не соотв	0,89± 0,04	обн	не обн	0,71± 0,03	0,79± 0,03	6,62± 0,33	8,12± 0,40	0,19± 0,001
49	5 звезд, Москва	не соотв	1,00± 0,05	не обн	не обн	0,90± 0,04	1,00± 0,05	13,10± 0,65	15,00± 0,75	0,15± 0,001
50	Гарлинг, Орловский винзавод	не соотв	0,70± 0,03	не обн	не обн	3,20± 0,16	4,70± 0,23	7,10± 0,35	15,00± 0,75	0,36± 0,01
51	Белый аист 5 лет, г.Бельц	не соотв	1,20± 0,06	не обн	не обн	0,60± 0,03	0,60± 0,03	12,80± 0,64	14,00± 0,70	0,23± 0,01
52	5 звезд, ВКЗ Дагвино, С-П	не соотв	1,30± 0,06	не обн	не обн	1,30± 0,06	2,90± 0,14	9,20± 0,46	13,40± 0,67	0,19± 0,01
53	Арбатский 5 лет, ОАО МВКЗ	не соотв	1,40± 0,07	не обн	не обн	1,70± 0,08	2,80± 0,14	8,80± 0,44	13,30± 0,66	0,18± 0,01
54	Аист, Россия	не соотв	1,60± 0,08	обн	не обн	0,50± 0,02	1,70± 0,08	7,00± 0,35	9,20± 0,46	0,10± 0,001

Как известно, цель дегустации коньяка - определить внешний вид, ароматические и вкусовые свойства, а также степень их соответствия категории и наименованию, получить общее впечатление от него и, таким образом, не только охарактеризовать изучаемый образец, но предугадать его будущее, назначить возможные технологические режимы обработки.

Независимо от типа качественный коньяк должен иметь яркий, сложный букет и мягкий, гармоничный без излишней жгучести вкус. Высоко ценится в старых коньяках ощущение маслянистости и долгое приятное послевкусие.

Основные причины несоответствия по органолептическим параметрам могут быть обусловлены:

- намеренной фальсификацией;
- нарушениями технологического процесса производства коньяков.

## Применение метода ГЖХ для оценки качества коньяков

Известно, что состав ароматобразующей фракции коньяков и коньячных спиртов очень сложен. Методами ГХ и ГХ-МС выявлено более 150 летучих веществ. Однако для решения задачи установления подлинности следует обратить внимание лишь на некоторые, присутствующие во всех образцах коньяков и коньячных спиртов специфические маркерные соединения.

В этом разделе рассмотрены, в первую очередь, соединения, определение содержания которых обязательно и оно регламентируется требованиями на безопасность коньяка для жизни человека как первостепенная процедура исследования, необходимая для проведения дальнейшей оценки качества.

По изученным коньякам, соответствующим по органолептическим показателям, для визуализации полученных результатов, представлены графики, отражающие общие закономерности развития коньяков различных возрастных категорий и интерпретирующие комплексную картину дегустационного образа коньяка (по данным ГЖХ).

*Альдегиды.* Основную массу альдегидов коньячных спиртов (около 90%) составляет уксусный альдегид, образованный в процессе спиртового брожения виноградного сусла в качестве вторичного продукта. Ацетальдегид придает резкость, остроту букету и горечь вкусу. Более высококипящие альдегиды обладают приятным плодовым ароматом и могут облагораживать букет коньяка. С возрастом, как известно, в результате окислительных процессов концентрация ацетальдегида увеличивается.

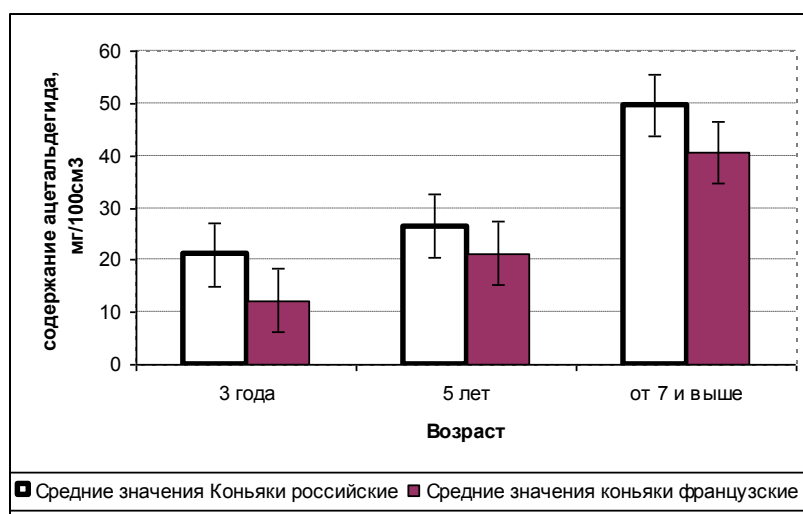


Рисунок 1. Изменение содержания уксусного альдегида в коньяках (мг/100 см<sup>3</sup>) в зависимости от сроков выдержки (для коньяков, соответствующих по органолептическим показателям).

Общий ход изменения концентрационного содержания уксусного альдегида в зависимости от возрастных характеристик сохраняется для различных производителей коньяков, соответствующих по органолептическим показателям (рис.1).

*Фурфурол.* Из альдегидов фуранового ряда в коньяках был определен фурфурол. Известно, что часть фурфурола образуется в перегонных кубах во время дистилляции коньячных виноматериалов. Фурфурол также образуется при дегидратации моносахаридов: пентоз (ксилозы, арабинозы), метилпентоз (рамнозы) и гексоз (глюкозы и фруктозы). Вышеперечисленные моносахариды являются продуктами гидролиза гемицеллюлоз древесины дуба, проходящего в период выдержки коньячных спиртов.

Рисунок 2 отражает общий ход зависимости концентрационного содержания фурфурола в коньяках различных возрастных категорий, представленные для визуализации комплексной картины дегустационных образов коньяков.

Другой источник фурфурола – сахарный колер. Фурфурол образуется в процессе карамелизации сахарозы. Далее, после проведения купажа, концентрация фурфурола резко увеличивается по сравнению с его содержанием в коньячных спиртах.

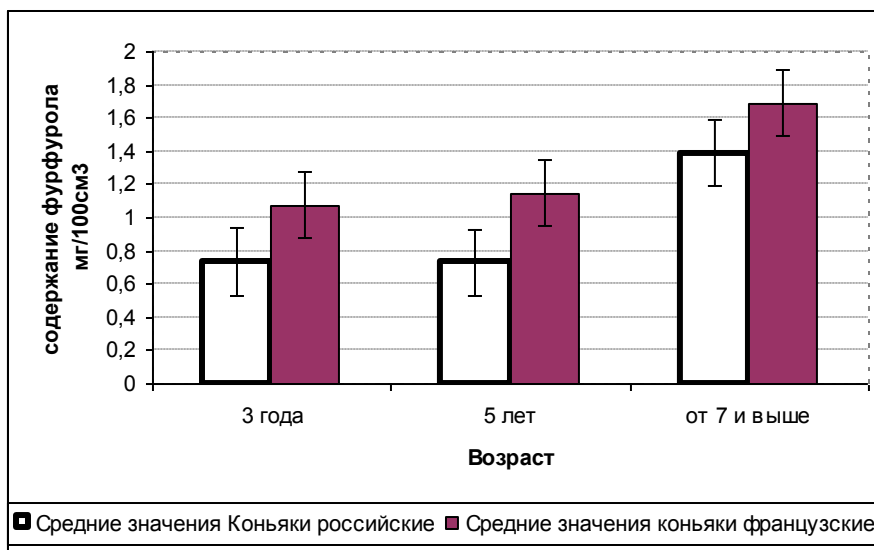


Рисунок 2. Изменение содержания фурфурола в коньяках (мг/100см<sup>3</sup>) в зависимости от сроков выдержки (для коньяков, соответствующих по органолептическим показателям).

*Высшие спирты.* В составе коньяков и коньячных спиртов определены следующие спирты: 2-пропанол, 2-бутанол, н - пропанол, изобутанол, аллиловый спирт, н - бутанол, изоамиловый спирт, 1-гексанол, 2-фенилэтанол. Концентрации вышеперечисленных веществ варьируют и зависят от многих факторов: используемое сырье, способ переработки винограда, условия дистилляции и прочее.

По результатам исследований установлено, что для коньяков французского производства характерно превышение нормируемых характеристик по высшим спиртам. Это,

по-видимому, объясняется тем, что для французских традиций коньячного производства характерно смешивание нескольких десятков разнообразных коньячных спиртов, различающихся не только по времени выдержки в дубовых бочках, но также районами и годами произрастания винограда.

Этот вывод не противоречит литературным данным.

*Сложные эфиры.* Согласно литературным данным фракция сложных эфиров в коньяках представлена, в основном, следующими соединениями: этилацетат, этиллактат, диэтилсукцинат, а также группой «энантовых эфиров»: этилгексаноат, этилгептаноат, этилоктаноат, этилдеcanoат, этилдодеканоат, этилтетрадеканоат, изоамилацетат, этиллинолеат, этилизобутират, этилизовалериат, изобутилацетат, гексилацетат.

Этилацетат по количественному содержанию вносит наибольший вклад во фракции сложных эфиров. Он является естественным компонентом коньячного спирта, при многолетней выдержке концентрация этилацетата закономерно увеличивается, что и наблюдается для коньяков французского производства. Соответствующие гистограммы напоминают предыдущие на рисунках 1-2.

*Летучие кислоты.* В составе коньяков выявлены следующие летучие кислоты: уксусная, пропионовая, изобутановая, бутановая, изовалериановая. Основной по содержанию является уксусная кислота.

Содержание уксусной кислоты увеличивается в период выдержки коньячных спиртов, а также при хранении коньяка в контакте с кислородом воздуха. Пропионовая, изобутановая, бутановая, изовалериановая и валериановые кислоты содержатся в значительно меньших количествах, чем уксусная. Их содержание в большей степени зависит от способа получения коньяков, что совпадает с известными сведениями. Соответствующие гистограммы напоминают предыдущие, приведенные на рисунках 1-2.

*Метанол.* В коньяках образуется как побочный продукт брожения, количественное содержание метанола в изученных образцах не превышает безопасных пределов.

### **Применение метода ГХ-МС для оценки качества коньяков**

Обнаружение в составе образца напитка полного списка основных летучих компонентов не позволяет сделать вывод о том, что данный напиток является коньяком. Для решения этой задачи необходимо определить наличие веществ, образующихся в процессе выдержки в контакте с древесиной дуба – ряда ароматических альдегидов: ванилина, сиреневого альдегида - и других компонентов древесины дуба, используя метод ГХ-МС.

Подход к выбору маркерных соединений обоснован эмпирически. В аналогичных условиях были исследованы алкогольные напитки крепкой группы: водка «Акдов», водка «Акдов черный», текила «Казадорес», текила «Эль Реформадор» выдержка 3 года, виски

«Джонни Уокер ред лэйбл», граппа «Тиньянелло», граппа «Элизии» выдержка 10 лет в целях установления соединений, характерных для этой группы. Затем результаты были сопоставлены с хроматографическими профилями коньяков. Установлено, что в напитках крепкой группы, выдержанных в контакте с древесиной дуба, обнаружены аналогичные коньякам маркерные соединения. Однако, эти соединения могут находиться в различных концентрационных соотношениях в силу различной природы напитков и древесины дуба. Таким образом, свидетельство наличия маркерных соединений в напитках неконьячного типа, выдержанных в контакте с древесиной дуба, подтверждает правильность используемого в исследованиях подхода. Хромато-масс-спектрограммы группы крепких алкогольных напитков представлены ниже на рисунках 3 -9.

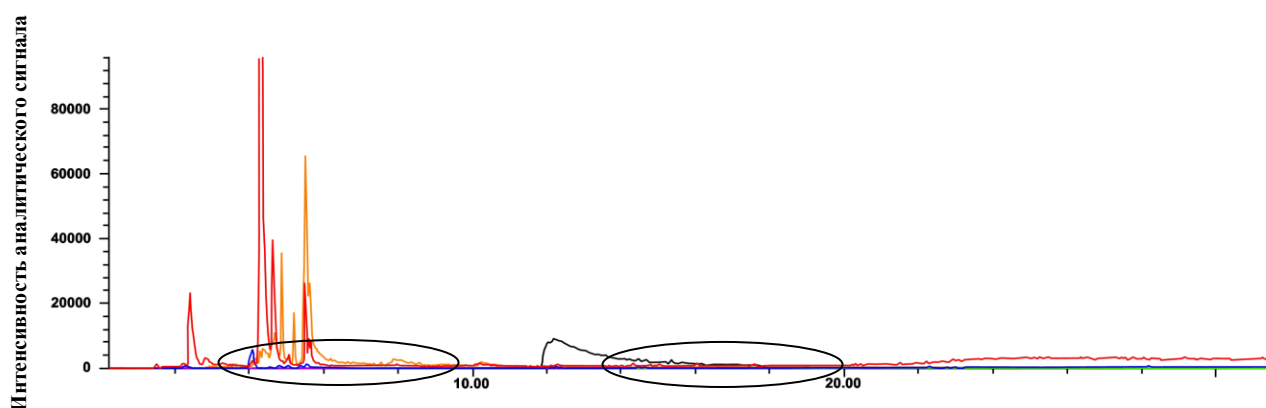


Рисунок 3. Хромато-масс-спектрограмма образца водки «Акдов», снятая в режиме мониторинга выбранных ионов

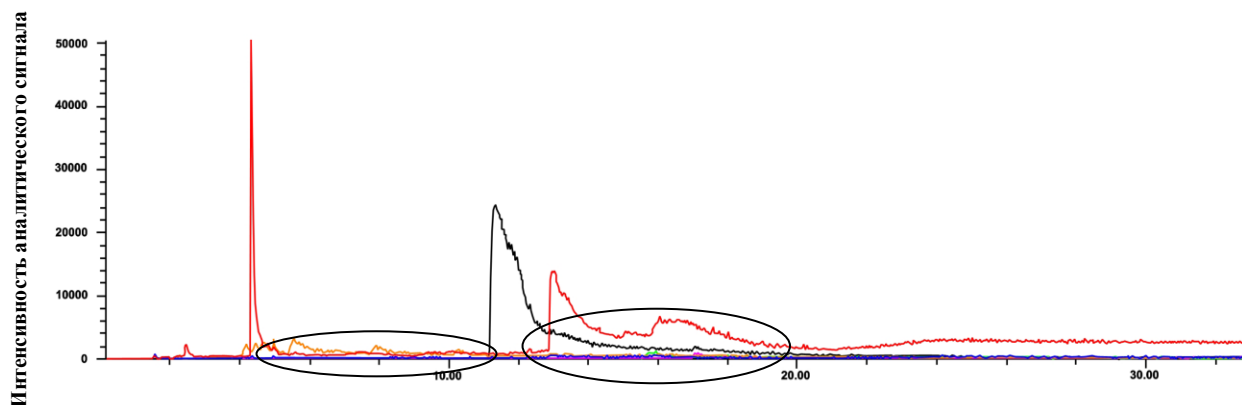


Рисунок 4. Хромато-масс-спектрограмма образца водки «Акдов черный» (заявлена выдержка в бочке), снятая в режиме мониторинга выбранных ионов

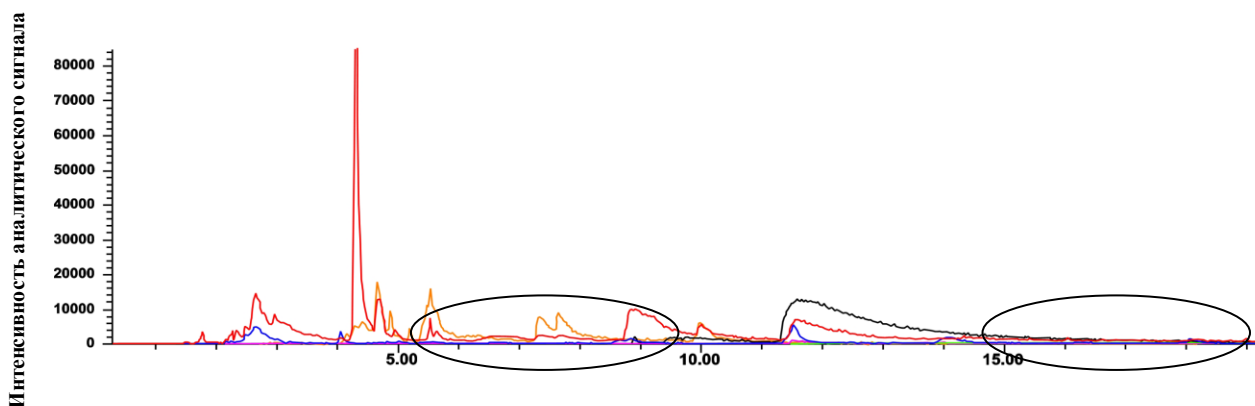


Рисунок 5. Хромато-масс-спектрограмма образца текилы «Казадорес», снятая в режиме мониторинга выбранных ионов

По хромато-масс-спектрограммам на рисунках 3 - 5 можно сделать вывод о том, что скорее всего напитки не выдерживались в контакте с древесиной дуба, так как на хромато-масс-спектрограммах отсутствуют характерные пики для соединений древесины дуба (выделены овалами).

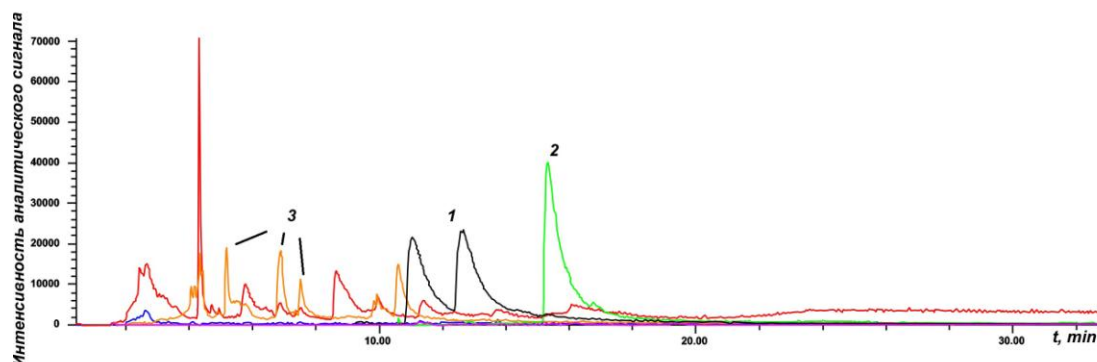


Рисунок 6. Хромато-масс-спектрограмма образца текилы «Эль Реформадор», 3 года, снятая в режиме мониторинга выбранных ионов 1- ванилин ( $m/z = 182$ ), 2- сиреневый альдегид ( $m/z = 182$ ), 3 – октолактоны ( $m/z = 99$ )

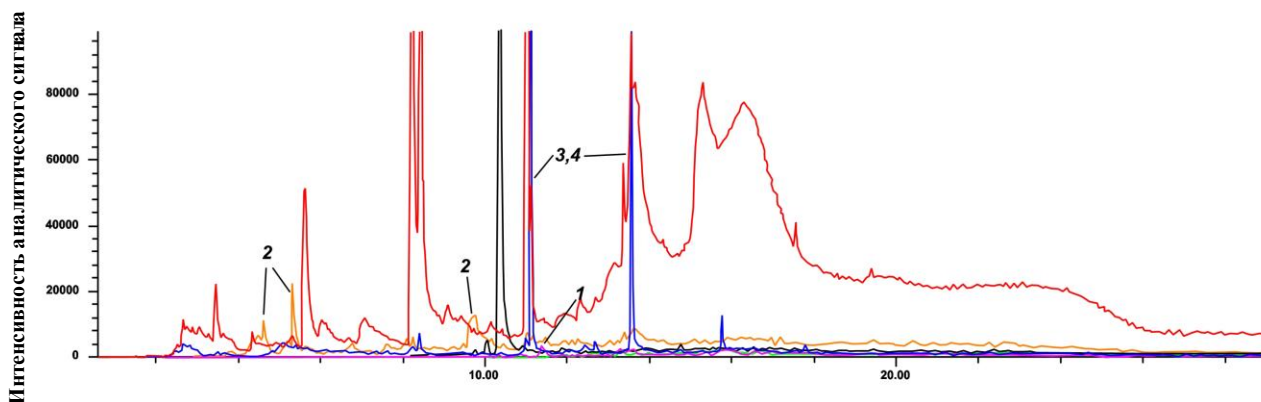


Рисунок 7. Хромато-масс-спектрограмма образца граппы «Тиньянелло», снятая в режиме мониторинга выбранных ионов 1 – евгенол ( $m/z = 164$ ), 2 – октолактоны ( $m/z = 99$ ), 3,4 – кислоты жирного ряда и их эфиры ( $m/z = 88, 73$ )



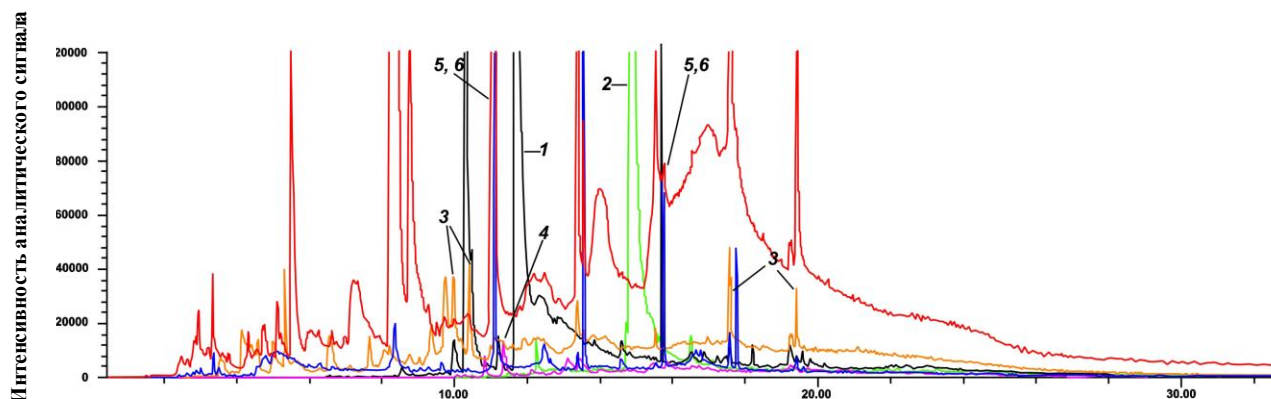


Рисунок 8. Хромато-масс-спектрограмма образца группы «Элизи», выдержка 10 лет, снятая в режиме мониторинга выбранных ионов 1-ванилин ( $m/z$  152), 2-сиреневый альдегид ( $m/z$  182), 3 – октолактоны ( $m/z$  99), 4 – евгенол ( $m/z$  164), 5, 6 – кислоты жирного ряда и их эфиры ( $m/z$  88, 73)

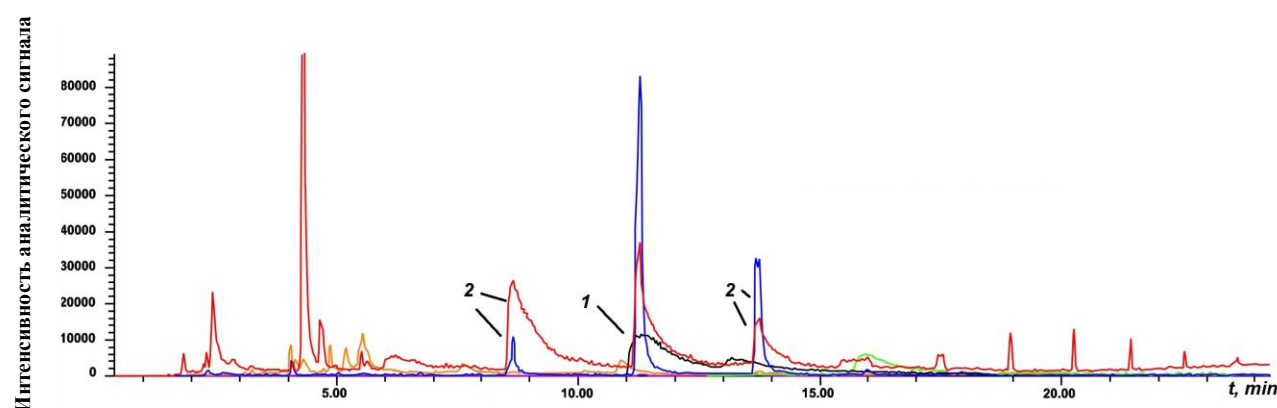


Рисунок 9. Хромато-масс-спектрограмма образца виски «Джонни Уокер Ред Лейбл», снятая в режиме мониторинга выбранных ионов 1-ванилин ( $m/z$  152), 2 – кислоты жирного ряда и их эфиры ( $m/z$  88, 73)

Из рисунков 6-9 следует вывод о присутствии в напитках крепкой группы, выдержанных в контакте с древесиной дуба, маркерных соединений, характерных для коньяков.

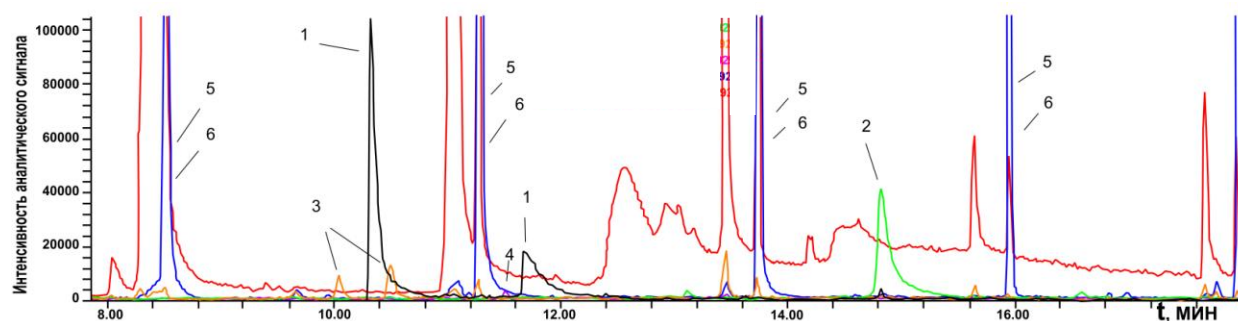


Рисунок 10. Хромато-масс-спектрограмма образца коньяка Отард ВСОП, снятая в режиме мониторинга выбранных ионов 1-ванилин ( $m/z$  152), 2-сиреневый альдегид ( $m/z$  182), 3 – октолактоны ( $m/z$  99), 4 – евгенол ( $m/z$  164), 5, 6 – кислоты жирного ряда и их эфиры ( $m/z$  88, 73)

На рисунке 10 представлена хромато-масс-спектрограмма образца коньяка хорошего качества, о чем свидетельствует наличие маркерных соединений в определенных соотношениях - альдегид/ванилин и, что не менее важно, их спутников – евгенола, кислот жирного ряда и их эфиров и октолактонов. Важно отметить, что содержание сиреневого альдегида, характерное для натуральных, выдержанных коньячных спиртов, в несколько раз выше концентрации ванилина.

Триацетин (полный уксусный эфир глицерина) – бесцветная маслянистая жидкость труднорастворимая в воде. Обычно входит в состав ароматизаторов. В отличие от вышеупомянутых маркеров, присутствие триацетина нехарактерно для коньяков, так как это вещество синтетического происхождения и не может образоваться в процессе брожения и новообразования летучих веществ в коньяке. Его наличие может свидетельствовать о применении в технологическом процессе производства коньяка вкусоароматической добавки, что является недопустимым.

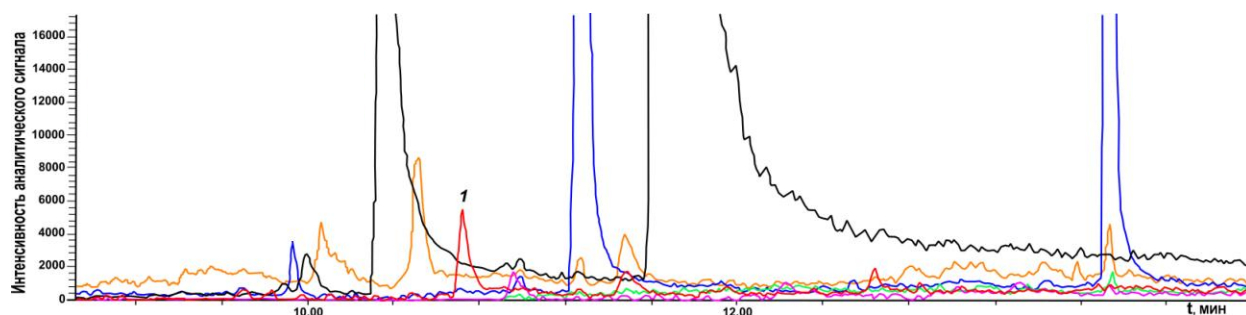


Рисунок 11. Хромато-масс-спектрограмма образца коньяка в режиме мониторинга иона 1 ( $m/z$  145) - триацетин

Обнаружение в составе образцов коньяков несвойственных им веществ таких, как триацетин, этилванилин, пропиленгликоль, а также ванилин в аномально высоких концентрациях позволяет сделать вывод о возможном искусственном введении в купаж химических композиций (ароматизаторов), что не предусматривается технологией производства коньяка.

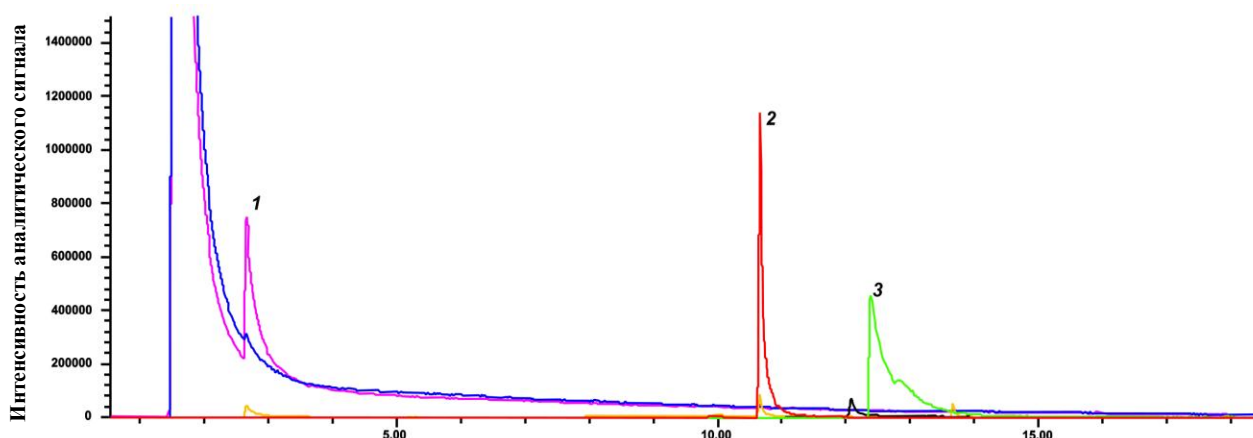


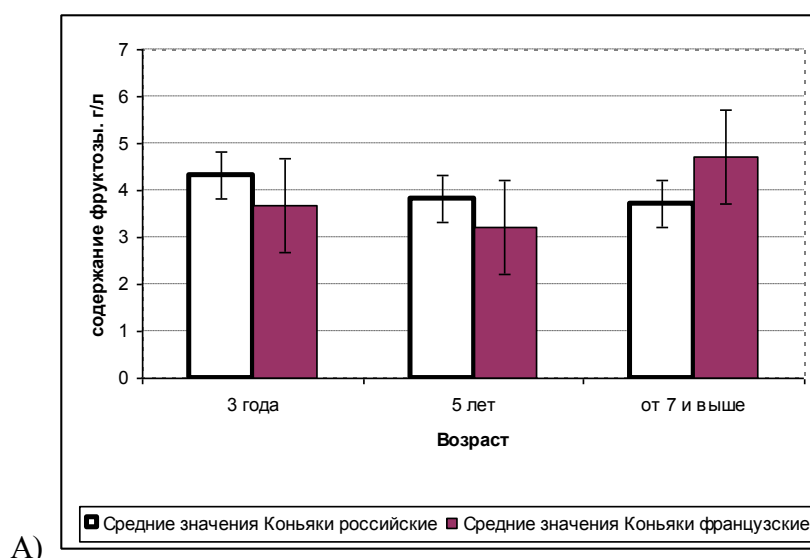
Рисунок 12. Хроматограмма образца коньяка в режиме мониторинга выбранных ионов 1 ( $m/z$  45) – пропиленгликоль, 2 ( $m/z$  145) – триацетин, 3 ( $m/z$  166)-этилванилин.

Исследования показали, что в выбранных условиях возможно определение совокупности маркерных компонентов, по которым можно сделать вывод о нарушениях технологического процесса производства коньяков и их умышленной фальсификации.

### Применение метода ВЭЖХ для оценки качества коньяков

Технология приготовления коньяка предусматривает стадию купажирования коньячного спирта с сахарным сиропом и карамельным колером для получения типичного по качеству и стандартного по содержанию сахара продукта. Таким образом, в стадии купажирования определяется содержание сахарозы в готовых коньяках. Наличие же глюкозы и фруктозы в коньяках и коньячных спиртах в основном обусловлено их содержанием в виноградной ягоде.

Известно, что коньяки одного возраста имеют разные соотношения фруктозы, глюкозы и сахарозы (рис.13 а, б, в). Например, коньяки французского производства содержат меньшие количества сахарозы и большие глюкозы и фруктозы, чем коньяки стран России и СНГ. Это обусловлено тем, что производители Франции выполняют помимо стадии купажа с сахарным сиропом и карамельным колером дополнительно процедуру ассамбляжа – смешения со старыми выдержанными спиртами для улучшения характеристик готового продукта. Таким образом, готовый коньяк обладает более высокими органолептическими показателями. Полученные в ходе исследований гистограммы для коньяков, соответствующих результатам органолептических оценок, не противоречат литературным сведениям.



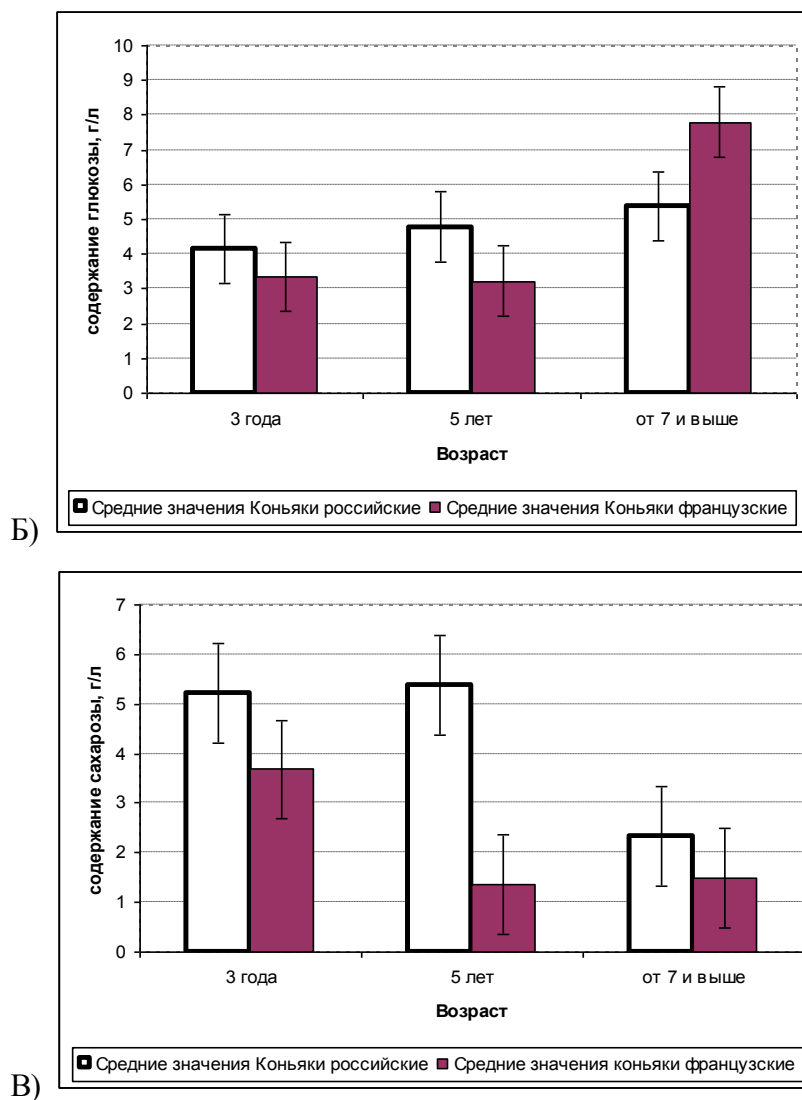


Рисунок 13. Гистограммы зависимости содержания фруктозы (а), глюкозы (б), сахарозы (в) (г/л) в российских и французских коньяках от времени выдержки.

На рисунке 14. представлена хроматограмма образца коньяка, несоответствующего по органолептическим показателям на присутствие углеводов. Видно, что концентрации фруктозы и глюкозы низкие, а содержание сахарозы велико, что дает основание предполагать низкое качество сырья, из которого изготовлен коньяк, и/или изменение в технологических режимах его приготовления

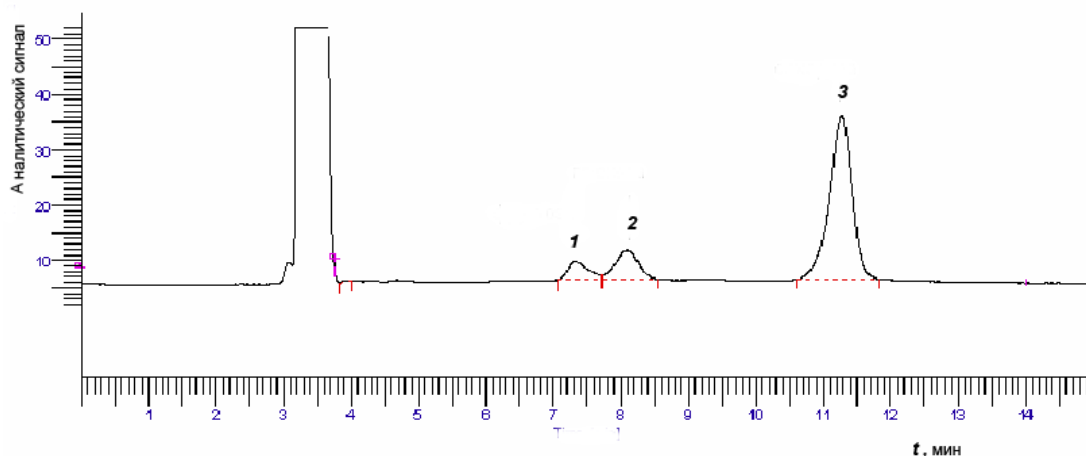


Рисунок 14. Хроматограмма образца коньяка «Слава 3 года» в режиме метода ВЭЖХ для установления углеводного состава: 1 – фруктоза, 2- глюкоза, 3 - сахароза

### Определения хроматических показателей, полифенольных (дубильных) веществ и значения pH

Под цветовой характеристикой коньяка понимают его яркость, интенсивность, чистоту и оттенок цвета. Яркость соответствует степени пропускания света. Ее величина обратно пропорционально интенсивности окраски, цветность соответствует доминирующей длине волны поглощения напитка и его чистоте.

Известно, что с увеличением продолжительности выдержки спирты обогащаются продуктами распада лигнина, фенольными соединениями, что приводит к появлению сначала желтых, затем янтарных и коричневых оттенков в цвете, за счет чего яркость значительно уменьшается. И наоборот, с увеличением возраста коньячного спирта из-за тех же фенольных компонентов и продуктов превращения лигнина чистота закономерно увеличивается. Эти результаты не противоречат литературным данным.

*Значение водородного показателя pH.* Величина pH коньяков изменяется в значительной степени в зависимости от их типа, возраста и технологии получения. Известно, что при фракционной перегонке показатель pH все время снижается и достигает минимальных значений в хвостовой фракции. Это зависит как от содержания кислот, так и от крепости спирта. Повышение крепости спирта снижает диссоциацию карбоксильных групп и, следовательно, повышает pH. В процессе выдержки происходит растворение танинов, образование летучих кислот, снижение так называемой спиртуозности, что способствует снижению значения водородного показателя.

Постепенное снижение значения pH с увеличением времени созревания коньяка, может быть связано с увеличением концентрации дубильных веществ в процессе выдержки, которые характеризуются кислыми свойствами (как известно, 1%-й экстракт древесины дуба имеет pH ~ 3,3).

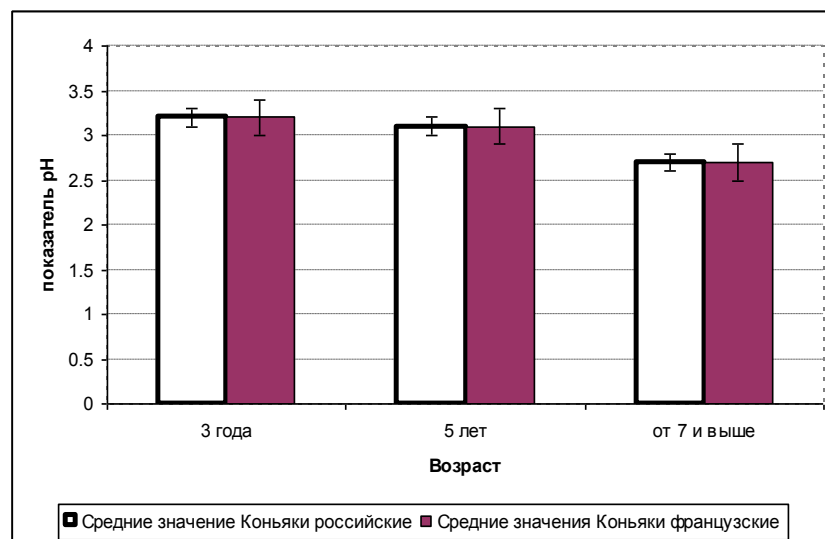


Рисунок 15. Гистограммы изменения pH коньяков от выдержки.

*Показатель содержания дубильных веществ.* Показателем качества, который тесным образом связан с возрастом коньяка, является содержание дубильных веществ. Их количество с увеличением срока контакта коньячного дистиллята с древесиной дуба возрастает в продукции всех регионов.

После 20 лет выдержки возможно снижение содержания дубильных веществ. Это может быть связано с тем, что за этот период процессы окисления в коньячных спиртах начинают преобладать над экстракцией компонентов из источника древесины дуба. Кроме того, некоторое количество полифенольных соединений может агрегировать, частично выпадая в осадок.

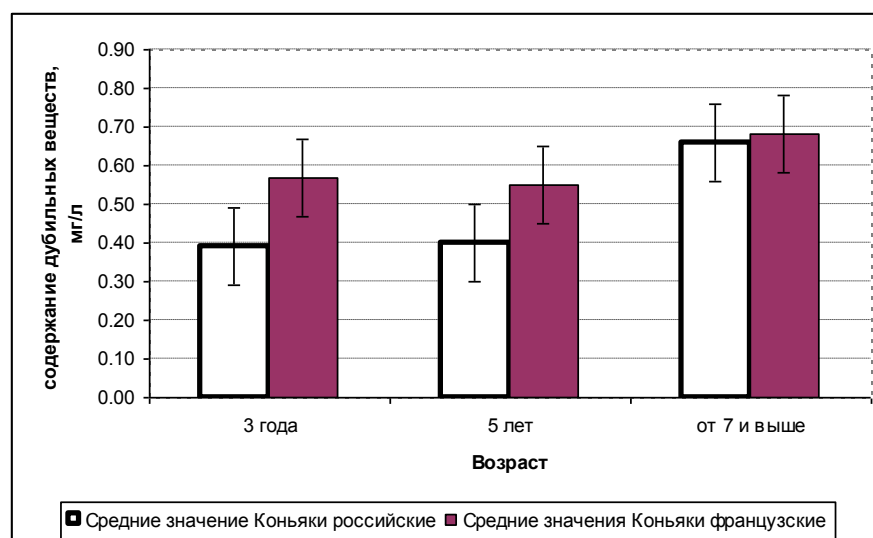
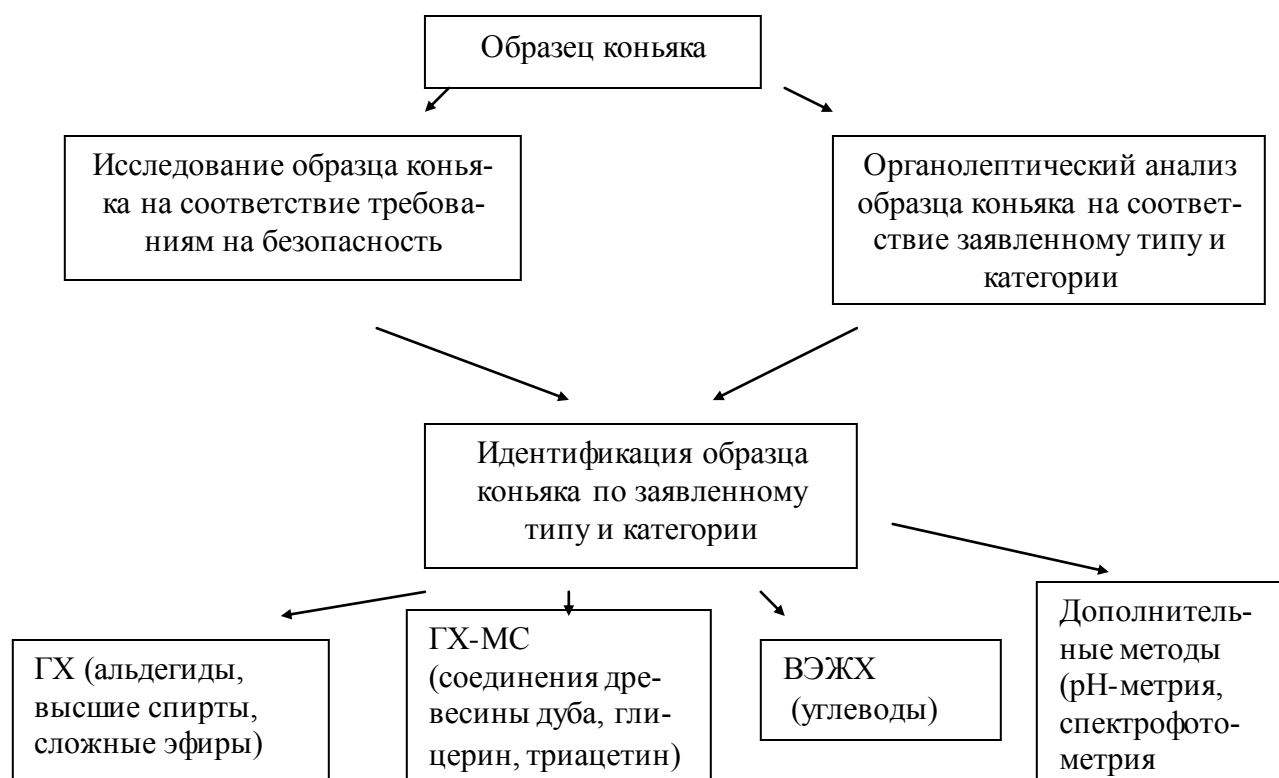


Рисунок 16. Гистограммы изменения содержания дубильных веществ (мг/л) от времени выдержки.

Таким образом, сопоставление кривых зависимостей изменения содержания компонентов коньяка от времени подтверждает различия в дегустационных образах коньяков,

производимых на территории России и стран СНГ и во Франции. Коньяки, соответствующие заявленной категории российского и французского производства, имеют схожий вид гистограмм изменения содержания компонентов от возраста, сохраняются общие закономерности протекания процессов старения. Это однозначно прослеживается по представленным графикам кривых, а именно: принципиально сохраняются точки перегиба содержаний отдельных компонентов в зависимости от возраста. Вместе с тем, наблюдается различие в количественном содержании компонентов для конкретной страны производителя, что дает различие в дегустационных образах коньяков.

*Схема проведения исследований оценки качества коньяков*



После проведения процедуры идентификации устанавливается соответствие исследуемого образца напитка заявленному типу и категории.

## Выводы

1. Разработан комплексный подход для оценки качества коньяков с применением хроматографических методов (ГЖХ, ГЖХ-МС, ВЭЖХ) в сочетании с органолептическим анализом (дегустацией). Предложена схема оценки качества коньяков.
2. При сопоставлении результатов комплексного подхода к оценке качества коньяков выявлены основные компоненты (триацетин, глицерин, этилванилин, пропиленгликоль, повышенные концентрации сахарозы и ванилина), вызывающие во вкусе и аромате несоответствия напитка заявленному типу и категории.
3. Установлены основные критерии оценки качества напитка и продолжительности выдержки в бочке по присутствию маркеров (соотношения сиреневый альдегид/ванилин) и соединений-спутников (кислоты жирного ряда и их эфиры, евгенол, октолактоны).
4. Выявлены основные направления возможной фальсификации коньяков (на настоящее время) и основные причины несоответствия по их органолептическим характеристикам вследствие нарушений технологической цепочки производства коньяка по присутствию маркеров.
5. Дана оценка качества каждого из 54 образцов коньяка по совокупности аналитических данных, из которых 23 образца отечественного производства (что составляет около 50%) не соответствуют заявленной категории по органолептическим показателям, тем не менее удовлетворяют требованиям на безопасность.
6. Эффективность комплексного подхода позволила по обнаружению неспецифических компонентов таких, как триацетин и глицерин, пропиленгликоль, этилванилин, а также ванилин в аномально высоких концентрациях, отнести напитки к их химической композиции, что может свидетельствовать об их приготовлении «химическим» путем. Соответственно такие напитки не являются по сути коньяком. Обнаруженные отклонения от естественного соотношения сиреневый альдегид/ванилин и отсутствие соединений-спутников может быть использовано для вывода о технологических нарушениях процесса производства коньяка путем добавления ванилина и может быть применено для устранения пороков напитков.
7. Показано, что использование соотношения массовых концентраций углеводов - маркеров оценки подлинности коньяков даёт более объективную картину качества при идентификации коньяка, как дифференциальный метод, тогда как регламентированная методика определения сахаров в коньяках является интегральным методом.



## Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Черкашина, Ю.А.** Хромато-масс-спектральная оценка компонентного состава коньячной продукции [текст] // Ю.А. Черкашина, Н.Н. Сарварова, М.И. Евгеньев // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 4. – С. 7 -16.
2. **Черкашина, Ю.А.** Применение хроматографических методов для определения показателей качества коньяков [текст] / Н.Н. Сарварова, Ю.А.Черкашина, М.И. Евгеньев // Журнал аналитической химии. - 2011. – Т. 66. - № 12. - С.1307-1312.
3. **Черкашина, Ю.А.** Идентификация коньяков с применением органолептического анализа и физико-химических методов: определение хроматических показателей, дубильных веществ и показателя pH [текст] / Ю.А. Черкашина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011.-№7.-С.198 -204.
4. **Черкашина, Ю.А.** Маркеры как показатели качества коньячной продукции [текст] / Ю.А.Черкашина, Г.К. Будников // Ученые записки Казанского университета.Сер.Естеств.науки.-2011.-Т.153,кн. 2 – С. 120 – 125.

## Статьи и материалы конференций

1. Н.Н.Сарварова Масс-спектрометрическое исследование вин виноградных с применением парофазного отбора пробы [текст] / Н.Н.Сарварова, **Ю.А.Черкашина**, М.К.Герасимов Сборник тезисов докладов VIII Всероссийская конференция молодых ученых с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии» – Казань, 2007. - С.237.
2. Сарварова, Н.Н. Хроматографические методы в исследовании вин и виноматериалов заводов вторичного виноделия [текст] / Н.Н.Сарварова, **Ю.А.Черкашина**, М.К.Герасимов Сборник тезисов докладов VIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Пищевые технологии и биотехнологии» – Казань, 2007. - С.379.
3. Сарварова, Н.Н. Изучение компонентного состава столовых вин и виноматериалов заводов вторичного виноделия [текст] / Н.Н. Сарварова, **Ю.А. Черкашина**, М.К.Герасимов Сборник тезисов докладов международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» – Казань, 2008. - С.375.

4. Сарварова, Н.Н. Исследование вин и виноматериалов заводов вторичного виноделия [текст] / Н.Н.Сарварова, **Ю.А.Черкашина**, М.К.Герасимов Материалы V республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» - Казань, 2008 г.
5. Ризванов, И.Х. Определение некоторых полиолов в столовых винах методом ГХ-МС без экстракции [текст] / И.Х. Ризванов, Н.Н. Сарварова, **Ю.А. Черкашина** Сборник тезисов докладов IV съезд ВМСО III Всероссийская конференция с международным участие «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» - Москва, 2009г. – С.52.
6. **Tcherkashina, J.** Quality assessment of cognac [text] / J. Tcherkashina, N.Sarvarova, M.Evgenev Сборник тезисов докладов «I-я международная конференция по гигиеническому инжинирингу пищевых производств» - С.-Петербург, 2010г. – С.43.